

学校编码: 10384  
学号: 20520081151660

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

$\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的新型荧光传感系统的设计

Novel Designs of Fluorescent Chemosensors for Cr(III) and  
Hg(II) Cations

王 佳 妮

指导教师姓名: 李 顺 华 副教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 6 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 6 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 金属离子的荧光分子传感研究进展.....	1
1.1 OFF-ON 型金属离子识别传感研究进展.....	1
1.1.1 光诱导电子转移机理.....	2
1.1.2 络合诱导罗丹明开环机理.....	4
1.1.3 构象限制机理.....	8
1.1.4 化学计量剂.....	9
1.1.5 金属置换机理.....	12
1.1.6 $n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$ 激发态转化机理.....	14
1.2 比率型荧光分子传感研究进展.....	16
1.2.1 荧光共振能量转移机理.....	16
1.2.2 形成激基缔合物机理.....	18
1.2.3 双配体金属置换机理.....	20
1.2.4 分子内电荷转移机理.....	22
1.3 论文设想.....	24
1.3.1 $\text{Cr}^{3+}$ 的增强型荧光传感.....	24
1.3.2 基于 $\text{Hg(II)}$ -巴比妥配位聚合物的 $\text{Hg}^{2+}$ 荧光传感.....	25
第二章 $\text{Cr}^{3+}$ 的增强型荧光传感系统的设计.....	27
2.1 前言.....	27
2.2 实验部分.....	29
2.2.1 主要试剂.....	29
2.2.2 主要仪器.....	29
2.2.3 相关化合物的合成.....	29
2.3 实验结果与讨论.....	32

2.3.1	PQ 对金属离子的响应.....	32
2.3.2	PQR 对不同金属离子的响应.....	33
2.3.3	PQR 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的荧光光谱响应.....	34
2.3.4	$\text{Cu}_3\text{-PQR}$ 络合体系对不同金属离子的荧光响应.....	35
2.3.5	实验条件考察.....	36
2.3.6	共存离子的影响.....	38
2.3.7	工作曲线与加标回收实验.....	39
2.3.8	$\text{Cr}^{3+}$ 识别机理的推测与验证.....	41
2.4	本章小结.....	44
第三章	基于 $\text{Hg(II)}$ -巴比妥配位聚合物的荧光传感研究.....	46
3.1	前言.....	46
3.2	基于 $\text{Hg(II)}$ -巴比妥配位聚合物的 $\text{Hg}^{2+}$ 比率荧光传感.....	47
3.2.1	主要试剂.....	48
3.2.2	主要仪器.....	48
3.2.3	化合物的合成与表征.....	48
3.2.4	实验部分.....	49
3.2.5	金属配位模式与荧光机制探讨.....	57
3.2.6	小结.....	58
3.3	基于 $\text{Hg(II)}$ -巴比妥配位聚合物的催化荧光放大传感初探.....	59
3.3.1	主要试剂.....	59
3.3.2	主要仪器.....	59
3.3.3	探针合成与表征.....	61
3.3.4	实验部分.....	63
3.3.5	小结.....	68
	总结与展望.....	69
	参考文献.....	71
	附录.....	79
	论文中涉及的符号和缩略语.....	79

攻读硕士期间所获得奖项.....	80
攻读硕士学位期间发表的论文.....	80
<b>致谢.....</b>	<b>81</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1. Progress in FCSs for transition metal ions.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 OFF-ON FCSs for transition metal ions .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Photo-induced electron transfer.....	2
1.1.2 Ring-opening of rhodamine derivatives.....	4
1.1.3 Conformation restriction.....	8
1.1.4 Chemodosimeter.....	9
1.1.5 Metal displacement.....	12
1.1.6 Excited state inversion from $n\pi^*$ to $\pi\pi^*$ .....	14
<b>1.2 Ratiometric FCSs for transition metal ions.....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Fluorescence resonance energy transfer.....	16
1.2.2 Excimer formation.....	18
1.2.3 Metal exchange between two ligands.....	20
1.2.4 Intramolecular charge transfer.....	22
<b>1.3 Objective of this dissertation.....</b>	<b>24</b>
1.3.1 An OFF-ON <b>FCS</b> for $\text{Cr}^{3+}$ .....	24
1.3.2 <b>FCSs</b> for $\text{Hg(II)}$ based on formation of the $\text{Hg(II)}$ -barbital Coordination polymers.....	25
<b>Chapter 2. A novel design of OFF-ON FCS for <math>\text{Cr(III)}</math> .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Experiment section.....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Reagents.....	29
2.2.2 Apparatus.....	29
2.2.3 Preparations and characterization.....	29
<b>2.3 Results and discussions.....</b>	<b>32</b>

2.3.1	Responses of <b>PQ</b> towards different metal cations.....	32
2.3.2	Responses of <b>PQR</b> towards different metal cations.....	33
2.3.3	Fluorescence response of <b>PQR</b> towards Cu(II) .....	34
2.3.4	Fluorescence responses of <b>Cu<sub>3</sub>-PQR</b> towards different metal cations.....	35
2.3.5	Selection of experimental conditions.....	36
2.3.6	Effect of coexisting metal cations.....	38
2.3.7	Calibration curves.....	39
2.3.8	Investigation on the sensing mechanism.....	41
2.4	<b>Summary</b> .....	44

## **Chapter 3. FCSs for Hg(II) based on formation of the Hg(II)-barbital coordination polymers.....46**

3.1	<b>Introduction</b> .....	46
3.2	<b>A ratiometric FCS for Hg(II) based on formation of the Hg(II)-barbital coordination polymers.....</b>	48
3.2.1	Reagents.....	48
3.2.2	Apparatus.....	48
3.2.3	Preparations and characterization.....	48
3.2.3	Results and discussions.....	49
3.2.4	Investigation on the sensing mechanism.....	56
3.2.5	Summary.....	58
3.3	<b>A signal amplification FCS for Hg(II) based on formation of the Hg(II)-barbital coordination polymers.....</b>	59
3.3.1	Reagents.....	59
3.3.2	Apparatus.....	59
3.3.3	Preparations and characterization.....	59
3.3.4	Experiment section.....	67
3.3.5	Summary.....	68

## **Summay and prospect.....69**



<b>References</b> .....	71
<b>Appendixes</b> .....	79
<b>Abbreviations</b> .....	79
<b>Awards and Honors</b> .....	80
<b>Publications</b> .....	80
<b>Acknowledgement</b> .....	81

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘 要

过渡金属离子检测在生命和环境科学研究中具有重要的意义,构建其高选择性、高灵敏的荧光传感体系一直备受关注。由于过渡金属离子的固有特性,与金属离子结合后往往使得荧光受体发生荧光猝灭;而溶液中荧光猝灭的致因众多,使得基于荧光猝灭的检测信号可靠性较低,实际应用受到限制。近年来,一些更具实用性能的新的荧光传感模式,如 OFF-ON 型荧光传感和比率荧光传感等,在过渡金属离子检测中极受推崇。本论文旨在创新过渡金属离子的荧光传感模式,发展毒性过渡金属离子(如  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ ) 的新型荧光传感体系。论文共分为三章。

第一章介绍过渡金属离子的荧光分子传感研究进展。重点介绍 OFF-ON 型荧光传感和比率荧光法传感的主要类型和相关研究进展,并在此基础上提出本论文的研究设想。

第二章介绍一种基于金属置换机理的  $\text{Cr}^{3+}$  的 OFF-ON 型荧光传感体系。我们对一类普适型的多氮配体加以改造,将其与具有荧光猝灭效应的  $\text{Cu}^{2+}$  络合,作为新的金属离子受体,利用金属置换机制实现了  $\text{Cr}^{3+}$  的 OFF-ON 型荧光传感。实验发现:水相中探针分子对  $\text{Cr}^{3+}$  是有高选择性的荧光增强响应,而其它常见金属离子均不干扰  $\text{Cr}^{3+}$  的测定。

第三章介绍基于巴比妥有序聚集的  $\text{Hg}^{2+}$  荧光分子传感体系的设计,包括两种不同的荧光传感模式。第一种模式中,在巴比妥上衍生荧光团,利用  $\text{Hg}^{2+}$ -巴比妥配位聚合后促进激基缔合物形成的过程,实现  $\text{Hg}^{2+}$  的比率荧光法传感;第二种模式中,通过自组装方式于巴比妥上嫁接催化基团,利用  $\text{Hg}^{2+}$ -巴比妥配位聚合后对其催化活性的放大效应,耦合底物的荧光衍生反应,实现  $\text{Hg}^{2+}$  的信号放大式荧光传感。

**关键词:** 过渡金属离子; 荧光传感;  $\text{Cr(III)}$ ;  $\text{Hg(II)}$

## Abstract

Design of highly selective and sensitive fluorescent chemosensors (**FCSs**) for transition metal ions has been attracting much research interest due to the important roles of these species in various biological or environmental processes. Binding of the target transition metal cation onto its fluorescent receptor usually results in a fluorescence quenching response. Because fluorescence quenching can be caused by many uncertain factors in solution, a **FCS** with quenching response is less desirable in analytical practices. Therefore, much current attention has been drawn to the more practicable **FCSs** such as those with OFF-ON or ratiometric sensing response. Following the development of these **FCSs**, this dissertation is focused on novel design principles of **FCSs** for toxic transition metal ions such as  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  cations.

In chapter one, we review the development of **FCSs** for transition metal ions. Emphases was placed on those employing OFF-ON or ratiometric fluorescence signals in detection. Stimulated by these advanced researches, the objective of this dissertation is presented.

In chapter two, an OFF-ON **FCS** for  $\text{Cr}^{3+}$  based on metal displacement mechanism was reported. The receptor was assembled by combination of a less selective fluorogenic ligand with  $\text{Cu}^{2+}$  as a quenching cation. The displacement of  $\text{Cu}^{2+}$  by the target cation resulted in a sensitive OFF-ON fluorescence response. The developed **FCS** displayed a high selective fluorescence enhancement upon titration with  $\text{Cr}^{3+}$  in aqueous solution. Coexistence of other investigated metal cations caused no obvious interference with the  $\text{Cr}^{3+}$ -induced fluorescent response.

In chapter three, two **FCSs** for  $\text{Hg}^{2+}$  have been designed based on  $\text{Hg(II)}$ -barbital coordination polymers. In the first sensing system, a fluorophore-derived barbital was employed as the fluorescent receptor. Titration with  $\text{Hg}^{2+}$  cations resulted in the formation of the  $\text{Hg(II)}$ -barbital coordination polymer, accompanying with an enhancement of excimer emission. A ratiometric **FCS** was such developed for  $\text{Hg}^{2+}$

in aqueous solution. In the second sensing system, the receptor was assembled by a catalytic complex with a barbital-derived ligand. Titration with  $\text{Hg}^{2+}$  cations resulted in the formation of the  $\text{Hg(II)}$ -barbital coordination polymer bearing catalytic side groups. The polymerization of the catalytic groups caused a remarkable amplification of the catalytic activity. This amplification effect was combined with a suitable fluorogenic reaction to establish a sensitive fluorescent detection of  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution.

**Keywords:** transition metal cations; fluorescent chemosensors;  $\text{Cr(III)}$ ;  $\text{Hg(II)}$

## 第一章 金属离子的荧光分子传感研究进展

诸多过渡金属离子具有重要的生理活性或环境效应,是生命科学和环境科学领域长期关注的研究对象。荧光作为检测信号具有操控简便、灵敏度高、对生命体损伤小、可实时检测和远程信号传输等优点,因此适用于微观体系监测的过渡金属离子荧光分子传感系统的设计近年来备受关注<sup>[1]</sup>。经典的荧光分子传感器一般包括两个亚单元:识别单元和信号单元。识别单元可视为目标信息的接收站,而信号单元则是信息的转换和发送站。当目标物与识别基团结合时,诱导信号基团的物理或者化学性质发生改变,并将这种变化转化为可检测的宏观信号,如光谱移动、荧光增强或荧光猝灭等,从而实现对目标物的传感。

大多数过渡金属离子与荧光分子结合时,由于金属离子的重原子效应或顺磁性,往往使得体系的荧光猝灭;而溶液荧光的猝灭致因众多,由于生物或环境待测体系的复杂性,荧光猝灭检测信号的干扰多,信号的可靠度较低,其实用性受到限制。因此,近年来,OFF-ON 型荧光传感系统在过渡金属离子检测中极受推崇;特别用于活体荧光成像检测时,这种智能型的荧光响应明显具有更佳的可辨识度和更高的灵敏度!

另一种具有优越实用性能的荧光传感信号模式是比率荧光法。这类传感系统的荧光响应往往具有较大的信号对比度(如颜色的变换);同时,由于采用在同一激发条件下两组荧光发射的强度比值作为定量信号,环境因素的变化和仪器参数的波动所带来的影响很小,特别有利于复杂微观系统的定量分析。当然,此类荧光传感系统的设计难度也大为提高。

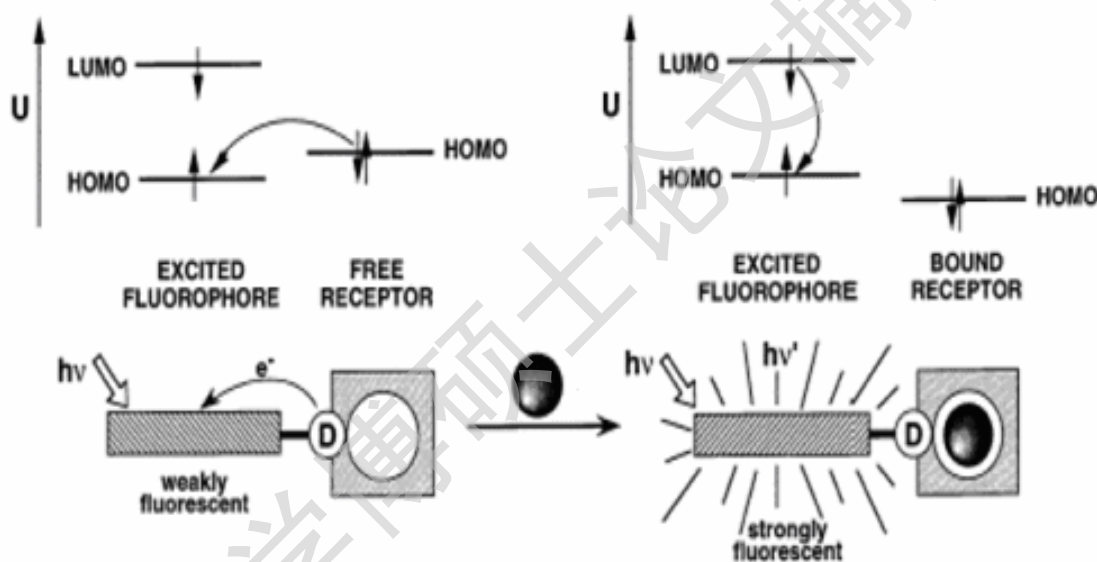
我们拟针对上述两类具有优越实用性能的过渡金属离子荧光分子传感系统的研究进展进行介绍。

### 1.1 OFF-ON 型金属离子识别传感研究进展

根据目前已报道的过渡金属离子 OFF-ON 型荧光传感实例,信号产生机理可分为光诱导电子转移(Photo-induced electron transfer, PET)、配位诱导罗丹明开环、构象限制、化学计量法、金属置换、 $n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$ 激发态转换等。本节将对最新的传感研究进展作一概述。

### 1.1.1 光诱导电子转移机理

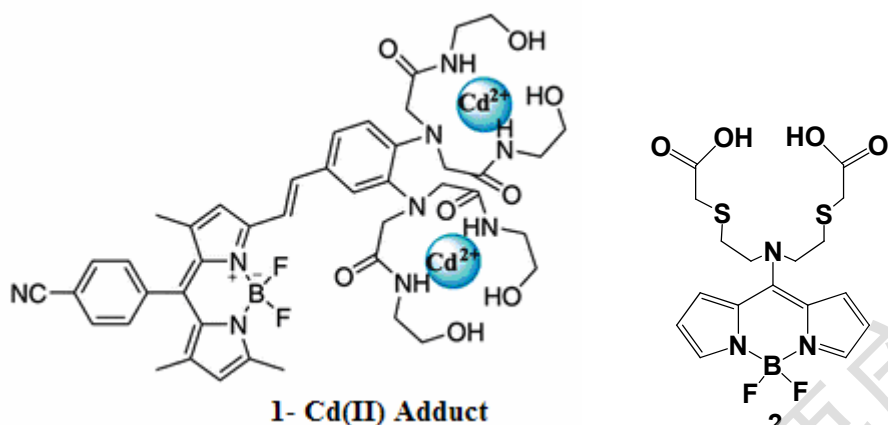
基于 PET 机理的荧光传感分子在过渡金属检测中得到广泛应用。PET 荧光传感分子的结构与光物理模型如图 1 所示。目标物不存在时，光激发荧光团使最高占据轨道（HOMO）的一个电子跃迁到最低空轨道（LUMO），识别基团的电子可跃迁至荧光团的最高占据轨道从而导致荧光团荧光猝灭，即发生 PET 过程。金属离子与识别基团结合后，配位键的形成促使识别基团的最高占据轨道能量低于荧光团的最高占据轨道能量，PET 过程受到抑制，荧光团的荧光得以恢复，实现 OFF-ON 型荧光响应。



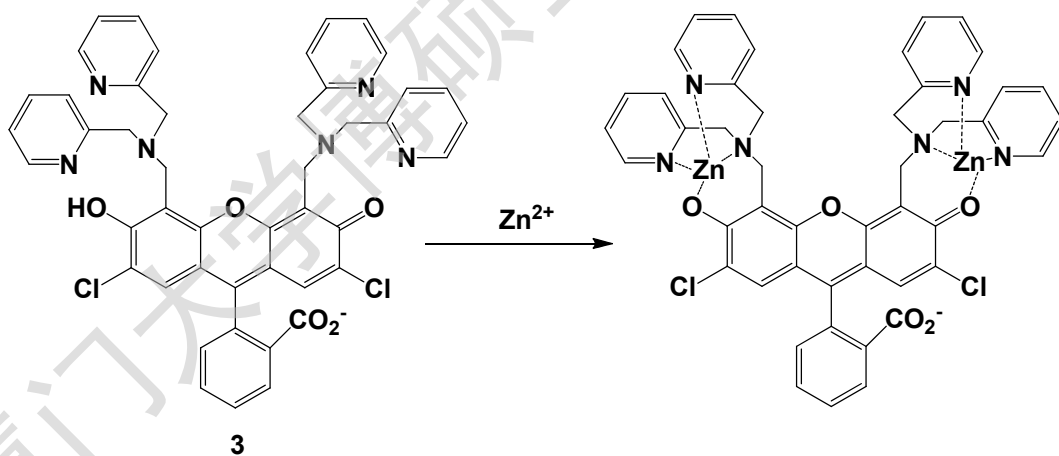
Scheme 1. Principle of metal ion recognition by PET-type fluorescent sensors.

大多数 PET 荧光传感分子，荧光团一般为荧光量子产率较高的具有刚性共轭平面结构的稠环类芳香化合物，识别基团一般是含有多个富电子原子的脂肪胺或者芳香胺，其中作为荧光猝灭因子的配位原子氮与荧光团多通过亚甲基相连。过渡金属离子多存在空轨道，与识别基团络合时，氮原子上的孤对电子参与配位键形成，其能量下降，阻断 PET 过程，实现荧光 OFF-ON 响应。

基于此机理，Cheng 等合成了化合物 **1**，用于水相中  $\text{Cd}^{2+}$  的高选择高灵敏检测，并应用于活细胞成像<sup>[2]</sup>。化合物 **1** 以 BODIPY 为荧光团，无  $\text{Cd}^{2+}$  时发生识别基团中氮原子到荧光团的 PET 过程，荧光较弱； $\text{Cd}^{2+}$  的加入使化合物 **1** 的荧光量子产率增强 100 倍，可检测微摩尔级  $\text{Cd}^{2+}$  离子。

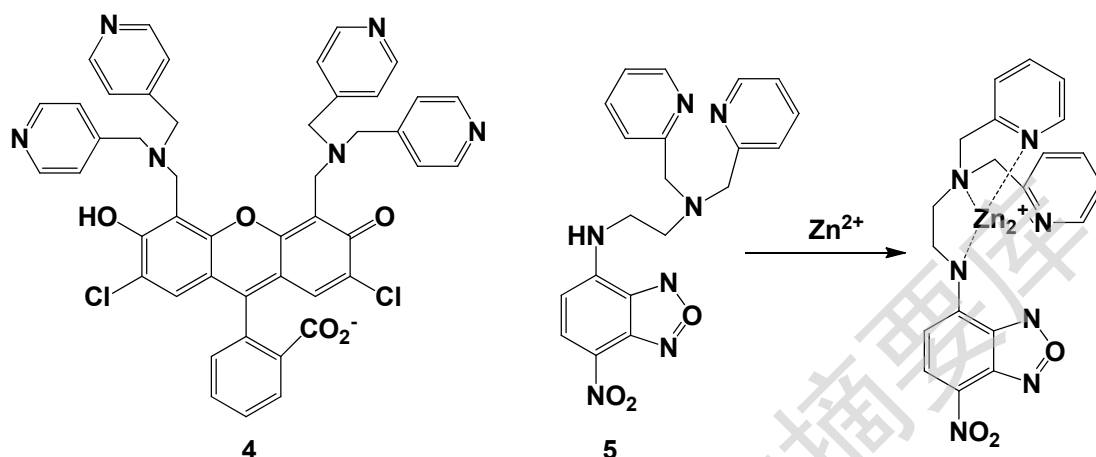


依据类似的设计思路，Sheel 等设计、合成了化合物 **2**：同样以 BODIPY 为荧光团，在识别基团中引入两个羧基以增强其水溶性<sup>[3]</sup>。pH 7.1 的 HEPES 缓冲体系中，分子 **2** 的荧光量子产率为 0.002；加入 50 当量的  $\text{Ni}^{2+}$  后，荧光量子产率增至 0.055；相同测试条件下其他金属则无此效应。其荧光增强的原因在于， $\text{Ni}^{2+}$  除与羧基络合外，还与胺上的孤对电子配位，抑制 PET 发生。分子 **2** 也可用于活细胞中  $\text{Ni}^{2+}$  的成像分析。

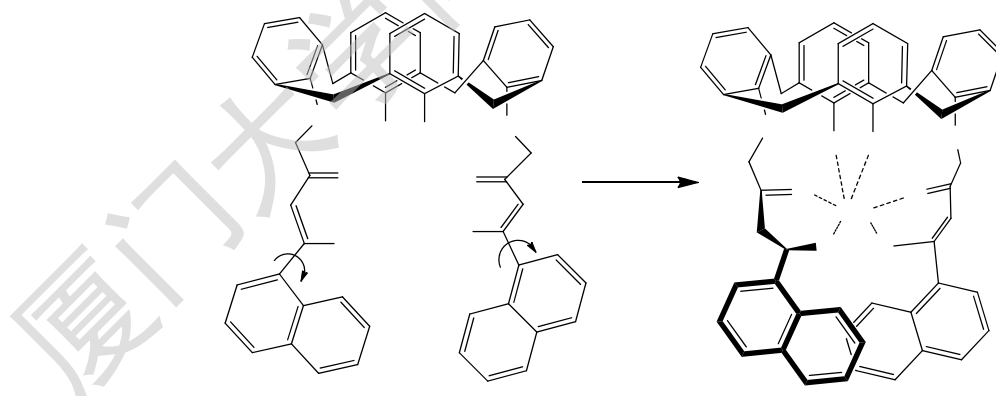


Lippard 课题组合成了一系列 Zinpyr 族化合物，利用 PET 原理检测  $\text{Zn}^{2+}$ ，具有良好的选择性。首先合成了化合物 **3**<sup>[4]</sup>，其中荧光素作为荧光信号基团，2,2'-二吡啶甲基胺作为识别基团， $\text{Zn}^{2+}$  加入后形成 2:1 的 **3**- $\text{Zn}^{2+}$  络合物。pH 7.5 的 HEPES 缓冲体系中，加入  $\text{Zn}^{2+}$  使 **3** 的荧光量子产率提高到 0.9，荧光增强 3-5 倍。该课题组继而合成了 **3** 的一系列类似物：例如化合物 **4**<sup>[5]</sup>，将识别基团换为 4,4'-二吡啶甲基胺后，实验发现加入  $\text{Zn}^{2+}$  能使其荧光增强 19 倍，响应更灵敏。基于类似的识别基团，Jiang 等合成了另一类可选择性识别  $\text{Zn}^{2+}$  的 PET 荧光传感分子

**5**，该化合物有较好的水溶性和稳定性，pH 7.3 的磷酸缓冲体系中， $\text{Zn}^{2+}$  的加入使得溶液荧光迅速增强<sup>[6]</sup>。



Senthilvelan 等合成了杯芳烃类化合物 **6**，借以实现对  $\text{Cu}^{2+}$  的高选择性荧光识别<sup>[7]</sup>。乙腈中 **6** 本身的吸收峰出现于 315 nm 处，随着  $\text{Cu}^{2+}$  的加入 438 nm 的新吸收峰逐渐增强，并在 347 nm 处出现等吸收点。与此同时，343 nm 处的荧光峰显现并逐渐增强，原因在于  $\text{Cu}^{2+}$  与 **6** 配位后抑制从氮原子到萘环的 PET 过程，使得萘的荧光发射增强；由于两个萘环之间距离较远，实验中并没有观察到萘的 excimer 荧光信号。



类似的传感机理还被应用于  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等多种过渡金属离子的 OFF-ON 型荧光传感分子设计<sup>[8-13]</sup>。

### 1.1.2 配位诱导罗丹明开环机理

近年来，利用罗丹明B开环反应设计OFF-ON型过渡金属离子荧光传感系统



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库